

POLYOLEFIN COMPOSITION

Patent Number: JP63033440
Publication date: 1988-02-13
Inventor(s): NARUKAWA KIYOTADA; others: 06
Applicant(s): TONEN SEKIYUKAGAKU KK; others: 01
Requested Patent: JP63033440
Application Number: JP19860175212 19860725
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L23/00; C08L1/02; C08L23/00; C08L23/26
EC Classification:
Equivalents: JP2051426C, JP7072238B

Abstract

PURPOSE: The titled composition suitable for injection molding, having improved strength, rigidity, processing properties and dimensional stability, comprising a polyolefin, a modified ethylene-vinyl ester copolymer, etc., and vegetable fiber of fibrillated cellulose in a specific ratio.

CONSTITUTION: The aimed composition comprising (A) 10-97wt.% polyolefin (preferably polymer consisting essentially of propylene), (B) 3-90wt.% modified ethylene-vinyl ester copolymer (preferably ethylene-vinyl acetate copolymer) or modified copolymer of ethylene and an unsaturated carboxylic acid(derivative) (e.g. ethylene-acrylic acid copolymer, etc.) and (C) 10-120pts.wt. (based on 100pts.wt. total amounts of the component A+B) vegetable fiber consisting essentially of fibrillated cellulose(e.g. fiber obtained by opening and fibrillating oil newspaper, waste paper, etc.).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-33440

⑤Int.Cl. ¹	識別記号	庁内整理番号	⑩公開 昭和63年(1988)2月13日
C 08 L 23/00	L C A	A-6609-4J	
1/02	LAN	6845-4J	
23/00	LCG	B-6609-4J	
23/26	L D A	6609-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全 7 頁)

⑪発明の名称 ポリオレフィン組成物

⑫特願 昭61-175212

⑬出願 昭61(1986)7月25日

⑭発明者 鳴川 喜代忠	埼玉県所沢市下富1256番地14
⑭発明者 島田 政吉	埼玉県和光市本町31番地2-1215
⑭発明者 山本 登	東京都練馬区早宮1-52番13-101号
⑭発明者 小林 昭光	埼玉県所沢市下富1209番地13
⑭発明者 若林 宏之	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
⑭発明者 加藤 文夫	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
⑭発明者 松原 保	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
⑮出願人 東燃石油化学株式会社	東京都中央区築地4丁目1番1号
⑮出願人 日本電装株式会社	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
⑯代理人 弁理士 高石 橋馬	

明細書

1. 発明の名称

ポリオレフィン組成物

2. 特許請求の範囲

(1)(a) 10～97重量%のポリオレフィンと、
 (b) 3～90重量%の変性エチレン-ビニル
 エステル共重合体、またはエチレンと不
 饱和カルボン酸もしくはその誘導体との
 変性共重合体と、
 (c) 前記ポリオレフィンと前記変性共重合体
 との合計100重量部に対して、10～
 120重量部の繊維化されたセルロース
 を主体とする植物繊維とを
 含有することを特徴とするポリオレフィン組成物。
 (2) 特許請求の範囲第1項に記載のポリオレ
 フィン組成物において、前記変性エチレン-ビニル
 エステル共重合体が変性エチレン-酢酸ビニル共
 重合体であることを特徴とするポリオレフィン組
 成物。

(3) 特許請求の範囲第1項に記載のポリオレ
 フィン組成物において、前記エチレンと不飽和カル
 ボン酸もしくはその誘導体との変性共重合体が、
 変性エチレン-アクリル酸エチル共重合体である
 ことを特徴とするポリオレフィン組成物。

(4) 特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれ
 かに記載のポリオレフィン組成物において、前記
 ポリオレフィンは70～95重量%、前記変性エ
 チレン-ビニルエステル共重合体またはエチレン
 と不飽和カルボン酸もしくはその誘導体との変性
 共重合体は5～30重量%、前記繊維化されたセ
 ルロースを主体とする植物繊維は、前記ポリオレ
 フィンと前記変性共重合体との合計100重量部
 に対して15～50重量部であることを特徴とする
 ポリオレフィン組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は繊維化されたセルロースを主体とす
 る植物繊維を配合してなる、強度、剛性、加工性
 および寸法安定性に優れた成形用ポリオレフィン

組成物に関する。

〔従来の技術〕

ポリアプロビレン等のポリオレフィンは優れた機械的特性及び成形性を有し、射出成形品、押出し成形品等に広く利用されている。

このようなポリオレフィンの機械的強度を向上させるために種々の充填材や添加剤が添加されている。特に機械的強度、加工性および寸法安定性の改良のために、破碎チップ、パルプ、木粉、もみがら、故紙等のセルロース系充填材の配合が試みられている。

上記のセルロース系充填材のうち、特に故紙や紙くずは比較的安価な成形用ポリオレフィン組成物を得る充填材として極めて有効である。しかしながら、ポリオレフィンは無極性であるのでセルロースを主体とする親水性の植物繊維とは親和性に乏しく、十分に特徴を発揮した組成物として実用に供するのは困難であった。

特開昭60-158236号は化学変性ポリオレフィンを含むポリオレフィン系樹脂に繊維化さ

リオレフィン組成物に、変性エチレン-ビニルエステル共重合体、またはエチレンと不飽和カルボン酸もしくはその誘導体との変性共重合体を配合することにより、強度、剛性、加工性および寸法安定性に優れたポリオレフィン組成物が得られることを発見し、本発明に到達した。

すなわち、本発明のポリオレフィン組成物は(a) 10~97重量%のポリオレフィンと、(b) 3~90重量%変性のエチレン-ビニルエステル共重合体、またはエチレンと不飽和カルボン酸もしくはその誘導体との変性共重合体と、(c) 前記ポリオレフィンと前記共重合体との合計100重量部に対して、10~120重量部の繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維とを含有することを特徴とする。

本発明で用いることのできるポリオレフィンとしては、エチレン、アロビレン、ブテン-1、ベンテン-1、ヘキセン-1、メチルベンテン-1などの α -オレフィンの単独重合体、エチレンまたはアロビレンと他の α -オレフィンとの共重合

れたセルロースを主体とする植物繊維を配合してなるポリオレフィン系樹脂組成物を開示している。この組成物においては、化学変性ポリオレフィンは植物繊維とポリオレフィンとの相溶性を向上させるように作用する。具体的にはセルロースの極性基と変性ポリオレフィンの極性基とが強固に結合し、かつポリオレフィン樹脂が変性ポリオレフィンのベースのポリオレフィン部と相溶する。変性ポリオレフィンとして、カルボン酸またはその無水物がポリオレフィンに付加結合したものが開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記ポリオレフィン-変性ポリオレフィン-セルロース系繊維組成物は接着強度の点で問題があった。

従って、本発明の目的は上記欠点のないポリオレフィン組成物を提供することである。

〔問題を解決するための手段〕

本発明者らはこの目的に鑑み試験検討を行った結果、故紙等のセルロース系充填材を含んだボ

リオレフィン組成物に、変性エチレン-ビニルエステル共重合体、またはエチレンと不飽和カルボン酸もしくはその誘導体との変性共重合体を配合することにより、強度、剛性、加工性および寸法安定性に優れたポリオレフィン組成物が得られることを発見し、本発明に到達した。

すなわち、本発明のポリオレフィン組成物は(a) 10~97重量%のポリオレフィンと、(b) 3~90重量%変性のエチレン-ビニルエステル共重合体、またはエチレンと不飽和カルボン酸もしくはその誘導体との変性共重合体と、(c) 前記ポリオレフィンと前記共重合体との合計100重量部に対して、10~120重量部の繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維とを含有することを特徴とする。

本発明で用いることのできるポリオレフィンとしては、エチレン、アロビレン、ブテン-1、ベンテン-1、ヘキセン-1、メチルベンテン-1などの α -オレフィンの単独重合体、エチレンまたはアロビレンと他の α -オレフィンとの共重合

体、もしくはこれらの α -オレフィンの2種以上の共重合体をあけることができる。上記のポリオレフィンのうちでは、ポリアプロビレンやアロビレンとエチレンもしくは他の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体等アロビレンを主成分とする重合体が好ましい。またポリオレフィンにはエチレン-アロビレンゴム、エチレン-アロビレン-ジエン共重合体などのエラストマーを混ぜることができる。これらのエチレン-アロビレン共重合体ゴム等は、アロビレンの単独重合体を用いる場合には、変性エチレン-酢酸ビニル共重合体または変性エチレン-アクリル酸エステル共重合体等との相溶性を増し、接着効果をより発揮させるという効果を有する。

ポリオレフィン自身は無極性であるので、親水性のセルロースを主体とする植物繊維との親和性を増し、強度のある組成物にするためには、ポリオレフィン系の接着性樹脂を添加する必要がある。このポリオレフィン系接着性樹脂としては、(a) エチレンとビニルエステルとの変性共重合体およ

び、(b) エチレンと不飽和カルボン酸もしくはその誘導体との変性共重合体があげられる。

上記変性エチレン-ビニルエステル共重合体に用いるビニルエステルは一般式 $\text{CH}_2 = \text{CHOCOR}$ で表され、Rはアルキル基等である。好みしくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等であり、特に酢酸ビニルが好みしい。この変性共重合体の骨格をなす共重合体部分はランダムまたはブロック共重合体のいずれでもよい。この共重合体のビニルエステル含有量は共重合体全体に対して 1~50 重量% である。ビニルエステル含有量が 1 重量% より低いと充分な接着効果が発揮されず、50 重量% をこえると機械的強度、剛性等が低下する。好みしいビニルエステル含有量は 3~35 重量% である。またエチレン-ビニルエステル共重合体の数平均分子量は 10,000~60,000 程度が好みしい。

またエチレンと共重合する不飽和カルボン酸もしくはその誘導体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸

酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、エンド-ビーシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸、エンド-ビーシクロ[2.2.1]-1,4,5,6,7,7-ヘキサクロロ-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸等があげられる。また不飽和カルボン酸の誘導体としては、酸無水物、エステルがあげられ、例えば無水マレイン酸、無水シストラコン酸、エンド-ビーシクロ[2.2.1]-1,4,5,6,7,7-ヘキサクロロ-5-ヘプテン-2,3-無水ジカルボン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-無水ジカルボン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、マレイン酸エステル)モノエステル、ジエステル)等があげられる。

変性共重合体中の不飽和カルボン酸またはその誘導体の付加量は、共重合体骨格に対して 0.02~2 重量%、好みしくは 0.1~1 重量% であ

メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル等があげられる。また不飽和カルボン酸の誘導体としては、酸無水物、エステルがあげられる。

この共重合体中の不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量は、共重合体全体に対して 1~5 重量% である。不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量が 1 重量% 未満だと十分な接着効果が得られず、また 50 重量% を超えると得られる成形体の機械的強度が低下する。好みしい含有量は 7~25 重量% である。

またエチレンと不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体の数平均分子量は 20,000~55,000 程度が好みしい。

このエチレンと不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体はランダムまたはブロック共重合体のいずれでもよい。

これらの共重合体は不飽和カルボン酸もしくはその誘導体により変性する。変性用の不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル

酸。

エチレン-酢酸ビニル共重合体またはエチレン-アクリル酸エステル共重合体等に不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を付加反応させるには、公知の種々の方法を採用することができる。例えば、共重合体と不飽和カルボン酸もしくはその誘導体に有機過酸化物等の反応開始剤を添加して予め混合した後、溶融混練することによって得られる。

本発明で用いる纖維化されたセルロースを主体とする植物纖維としては、故紙、紙屑等を十分に解纖し纖維化したものをあけることができる。

これらの成分の配合比は、ポリオレフィン 10~97 重量%、変性エチレン-ビニルエステル共重合体または変性エチレン-不飽和カルボン酸(もしくはその誘導体)共重合体 3~90 重量%、前二者の合計 100 重量部に対して纖維化されたセルロースを主体とする植物纖維 10~120 重量部である。

植物纖維が 10 重量部未満では強度、剛性およ

び耐熱性等の点でセルロース繊維の補強効果が小さく、120重量部を超えると強度的にもろくなり、流動性も悪くなることから実用性に乏しい。

また、ポリオレフィンがポリエチレン系樹脂の場合は、エチレン-酢酸ビニル共重合体やエチレン-アクリル酸エステル共重合体等の接着性樹脂との相溶性が良いため、接着性樹脂を3~90重量%の範囲で加えると植物繊維との親和性の向上を維持しつつ、ポリオレフィン自身の強度、耐熱性等を発揮することができる。好ましい範囲は5~30重量%である。一方、ポリオレフィンがポリプロピレン系樹脂の場合は、植物繊維との親和性の向上を維持しつつ、ポリオレフィン自身の強度、耐熱性等を維持するためには、相溶性の点から接着性樹脂は3~15重量%の範囲で添加するのが好ましい。

本発明のポリオレフィン組成物は耐酸化性を向上するために抗酸化剤を含有してもよい。好ましい抗酸化剤としては、2-6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、1,1,3-トリ(2-

の破損や炭化を起こさせない方法が望ましい。

(実施例)

以下実施例により本発明を説明する。

なお、各実施例における試験法は次の通りである。

引張強度 : JIS K 7113-71

曲げ弾性率 : JIS K 7203-73

アイソット衝撃強さ

: JIS K 7110

実施例 1~14

ポリオレフィンとしてプロピレンホモ重合体(MFR 20: H-PP)、プロピレン-エチレンブロック共重合体(エチレン含量7.7%、MFR 15: B-PP)、プロピレン-エチレンランダム共重合体(エチレン含量2%、MFR 30: R-PP)、およびエチレン-アロビレン共重合体ゴム(ムーニー粘度ML₁₊₄(127°C) 20: EPR)を、接着性樹脂としてエチレン-酢酸ビニル共重合体(日本ユニカー(株)製、DQDJ-1830、メルトイインデックス3、EVA-1;

メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、n-オクタデシル-β(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート等のヒンダードフェノール系酸化防止剤がある。

さらに成形品の外装美観の向上のために各種顔料および無機充填剤を配合したり、難燃剤等を配合したりすることができる。

本発明の組成物は、一軸押出機、二軸押出機、パンバリーミキサー、ロール、プラバンダー、ニーダー等の混練機またはヘンシェルミキサー等の混合機を用いて、加熱溶融状態で混練することによって得られるが、セルロース繊維の特徴を十分に発揮させるために、繊維の分散が良好でかつ繊維

DQDJ-3868、メルトイインデックス30、EVA-2; DQDJ-3269、メルトイインデックス20、EVA-3)、およびエチレン-エチルアクリレート共重合体(日本ユニカー(株)製、DQDJ-9169、メルトイインデックス20、EEA-1; DQDJ-8026、メルトイインデックス13、EEA-2)を無水マレイン酸で変性したものを第1表に示す各種配合割合で混合した。なお、変性は、バーオキサイドの存在下、押出機中で共重合体と無水マレイン酸とを反応させ、0.25重量%の無水マレイン酸を付加させることにより行った。

得られた混合物100重量部に対して、第1表に示す配合割合(10~100重量部)のあらかじめ新聞紙から十分に解離し纖維化した植物繊維と、0.1重量部のフェノール系酸化防止剤(テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンとを加え、高速回転ミキサー中で混練を行った。混練した組成物をミキサーで冷却

粉碎し、造粒品とした。この造粒品から射出成形により各物性試験片を作成し、物性を測定した。その結果を第1表に示す。

比較例1～3

変性EVAまたは変性EEAを添加しない以外実施例1～14と全く同じ方法でポリオレフィン組成物を作成し、同様の物性測定を行った。その結果も第1表に示す。

第1表

NO.	樹脂組成(重量%)									植物繊維 (重量部)	物性		
	H-PP	B-PP	R-PP	EPR	変性 EVA-1	変性 EVA-2	変性 EVA-3	変性 EEA-1	変性 EEA-2		引張強度 (kg/cm)	曲げ弾性率 (kg/cm)	アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm)
実施例	1 86	-	-	8	-	-	-	6	-	43	460	30,200	2.4
	2 84	-	-	8	-	-	-	8	-	43	470	30,000	2.8
	3 76	-	-	8	-	-	-	16	-	43	480	29,400	3.4
	4 84	-	-	12	-	-	-	-	4	43	470	30,800	2.6
	5 86	-	-	8	6	-	-	-	-	43	460	30,700	2.8
	6 86	-	-	8	-	6	-	-	-	43	490	30,400	2.7
	7 84	-	-	8	-	8	-	-	-	43	500	31,500	3.2
	8 84	-	-	12	-	-	4	-	-	43	470	31,600	3.0
	9 -	97	-	-	-	3	-	-	-	10	400	19,000	5.6
	10 -	96	-	-	-	4	-	-	-	25	480	23,000	4.9
	11 -	91	-	-	-	9	-	-	-	43	520	29,900	4.2
	12 -	90	-	-	-	10	-	-	-	100	470	39,000	4.1
	13 -	-	93	-	-	-	-	7	-	43	450	27,500	3.9
	14 75	-	-	18	-	-	-	7	-	43	430	18,700	15.2
比較例	1 90	-	-	10	-	-	-	-	-	43	370	27,800	1.6
	2 -	100	-	-	-	-	-	-	-	43	300	27,800	2.8
	3 -	-	-	100	-	-	-	-	-	43	270	21,400	1.6

実施例15～20

ポリオレフィンとして高密度ポリエチレン(M112, HDPE)、低密度ポリエチレン(M120, LDPE)および線状低密度ポリエチレン(M122, LLDPE)と無水マレイン酸変性エチレン-エチルアクリレート共重合体(変性EEA-1, 変性EEA-2)を第2表の配合割合で混合した。得られた混合物100重量部に対して、植物繊維43重量部およびフェノール系酸化防止剤0.1重量部を添加し、実施例1と同様にして試験片を作成し、物性を測定した。その結果を第2表に示す。

比較例4～6

変性エチレン-エチルアクリレート共重合体を添加しない以外全く実施例15～20と同じ方法でポリオレフィン組成物を作成し、同様の物性測定をした。その結果も第2表に示す。

第2表

No.	樹脂組成(重量%)	植物繊維	物性							
			HDPE	LDPE	LLDPE	変性EEA-1	変性EEA-2	(重量部)	引張強度(kg/cm)	曲げ弾性率(kg/cm)
実施例	15 93 - - 7 - 43 490 28,000 5.2									
	16 - 93 - 7 - 43 420 13,900 12.8									
	17 - - 93 7 - 43 390 14,500 20.1									
	18 85 - - - 15 43 340 19,000 7.5									
	19 50 - - - 50 43 180 16,300 8.1									
	20 15 - - - 85 43 120 12,000 10.3									
比較例	4 100 - - - - 43 360 20,000 7.2									
	5 - 100 - - - - 43 140 13,000 8.3									
	6 - - 100 - - - 43 130 13,800 9.2									

[発明の効果]

本発明のポリオレフィン組成物は、構造化された植物繊維が変性エチレン-ビニルエステル共重合体または変性エチレン-不飽和カルボン酸(もしくはその誘導体)共重合体を介してポリオレフィン中に極めて良好に分散し、かつ植物繊維とポリオレフィンとの接着性が向上しているので、セルロースの剛直な性質を十分に発揮することができ、かつ機械的物性が良好である。すなわち、比較的強度があり成形収縮率、引張り強度等の異方性が少く、高温域での剛性が高い。また、特に故紙、紙屑等を再利用することができる^{こと}ので、安価な射出成形用組成物とする^{こと}でき、産業的にも有用である。本発明の組成物は産業用資材の用途例えは自動車部品の空調ユニットケース等特に大型薄肉品の射出成形物に極めて有効である。

出願代理人 弁理士 高石橋馬